

PATENT
ATTORNEY DOCKET NO. 05032-00014

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)	
)	
Alois Johannes Gerardus Aarts,)	Examiner:
Jürgen Johannes Adrianus Broekman,)	Shalie A. Manlove
Jan Maria Joseph Thewissen, and)	
Geert Dijkstra)	Art Unit:
)	1755
Serial No.: 10/047,449)	
)	
Filed: January 14, 2002)	
)	
Title: PREPARATION OF SATIN WHITE)	

Mail Stop Issue Fee
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

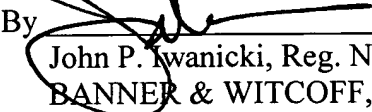
Notice of Allowance Mailed: March 7, 2005
Confirmation No. 1074

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

Applicants submit herewith a certified copy of Dutch Patent Application No. 1012597, from which the above-referenced U.S. patent application claims priority. No fee is due. Please apply any other charges or any credits to Deposit Account No. 19-0733.

Respectfully submitted,

Dated: May 16, 2005

By 
John P. Iwanicki, Reg. No. 34,628
BANNER & WITCOFF, LTD.
28 State Street, 28th Floor
Boston, MA 02109
(617) 720-9600



Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 14 juli 1999 onder nummer 1012597,
ten name van:

ANKERPOORT N.V.

te Maastricht

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Bereiding van satijnwit",

en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

**CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT**

Rijswijk, 15 april 2005

De Directeur van Octrooi Centrum Nederland,
voor deze,


Mw. C.M.A. Steng

10 12597

B. v. d. I.E.

14 JULI 1999

UITTREKSEL

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het bereiden van satijnwit, waarbij aluminiumsulfaat en calciumhydroxide batchgewijs samen worden gevoegd in een planetaire kneedmenger en reageren tot satijnwit. Het satijnwit dat middels de onderhavige werkwijze wordt verkregen heeft een superieure kwaliteit en kan op zeer efficiënte wijze worden bereid.

gth

VO P49333NL00

Titel: Bereiding van satijnwit

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van satijnwit.

Satijnwit is een zuiver, wit materiaal dat voornamelijk als coating-pigment voor speciale gestreken
5 papier- en kartonsoorten wordt gebruikt. De structuurformule van het materiaal is
:
:
:
3CaO.Al₂O₃.3CaSO₄.32H₂O.

Op industriële schaal wordt satijnwit bereid in een synthetische precipitatie. Een vooraf bepaalde hoeveelheid
10 van een kalkhydraatsuspensie (Ca(OH)₂) wordt samen met een daarop afgestemde hoeveelheid van een oplossing van aluin (Al₂(SO₄)₃) onder krachtig mengen samengebracht. Dit gebeurt in een continu proces met behulp van doseerpompen. De aldus verkregen satijnwit-pasta wordt in een reactieschroef
15 getransporteerd. In deze reactieschroef is de verblijftijd circa 20 minuten. Vervolgens wordt de pasta gedispergeerd met een natrium-polacrylaat en door malen op kwaliteit gebracht.

Hoewel een groot voordeel van deze bekende
20 werkwijze is dat gewerkt kan worden met zeer hoge vaste stofgehaltes, zodat een hoog rendement bereikt wordt, kleven er een aantal nadelen aan de beschreven bereiding.

Het satijnwit dat verkregen wordt in genoemde bereiding heeft een grove deeltjesstructuur, waarin veel
25 onregelmatige agglomeraten aanwezig zijn. Dit heeft als resultaat dat papier waarin dit satijnwit als pigment is verwerkt geen optimale glans en bedrukbaarheid heeft.

De onderhavige uitvinding stelt zich ten doel een werkwijze voor de bereiding van satijnwit te verschaffen,
30 waarbij enerzijds gewerkt kan worden met hoge vaste stofgehaltes, zoals in conventionele, continue processen bekend zijn, en waarbij anderzijds de nadelen uit de stand der techniek overwonnen zijn. Het is met name een doel van de uitvinding dat het satijnwit dat wordt bereid als
35 pigment in papier tot een verbeterde glans en

bedrukbaarheid leidt en bovendien van een zeer homogene kwaliteit is.

Verrassenderwijs is thans gevonden dat de gestelde doelen bereikt worden door de uitgangsstoffen bij elkaar te brengen onder uitoefening van zeer hoge afschuifkrachten met een specifiek apparaat en de bereiding batchgewijs uit te voeren. Aldus betreft de uitvinding een werkwijze voor het bereiden van satijnwit, waarbij aluminiumsulfaat en calciumhydroxide batchgewijs samen worden gevoegd in een planetaire kneedmenger en reageren tot satijnwit.

Volgens de werkwijze van de uitvinding wordt een satijnwit verkregen met zeer goede eigenschappen. Gevonden is dat ten minste 95%, bij voorkeur ten minste 97% van de bereide satijnwitdeeltjes een grootte hebben van niet meer dan 2 μm . Dankzij deze eigenschap geeft het satijnwit aan papier, waarin het als pigment wordt toegepast, een zeer hoge glans en bedrukbaarheid. Voorts is gevonden dat het product een zeer homogene kwaliteit heeft en zeer stabiel is.

Het is mogelijk gebleken om in een werkwijze volgens de uitvinding tijdens de bereiding te werken met vaste stofgehaltes van meer dan 35 gew.%, betrokken op het gewicht van het reactiemengsel, zodat een economisch zeer rendabel proces wordt verschaft. Bij voorkeur wordt gewerkt met een vaste stofgehalte tussen 45 en 55 gew.%, betrokken op het reactiemengsel. Deze vaste stofgehaltes leiden tot een optimum in rendabiliteit en eigenschappen van het product.

In de werkwijze volgens de uitvinding wordt uitgegaan van aluminiumsulfaat en calciumhydroxide. Beide worden bij voorkeur in de vorm van waterige systemen toegepast. Het aluminiumsulfaat wordt bij voorkeur toegepast in de vorm van een waterige oplossing, waarvan de concentratie kan liggen tussen 20 en 28% als $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Het calciumhydroxide wordt bij voorkeur toegepast in de vorm

van een slurrie. Deze slurrie zal gewoonlijk tussen 30 en 40% aan calciumhydroxide bevatten.

Een belangrijk aspect van de uitvinding is dat de genoemde reactanten worden samengevoegd in een planetaire kneedmenger. Hoewel de tot op heden gebruikte reactieschroef geen onaanzienlijke afschuifkrachten op het reactiemengsel uitoefent, worden volgens de uitvinding nog hogere afschuifkrachten vereist. De vereiste hoge afschuifkrachten worden bereikt door gebruik te maken van een planetaire kneedmenger, die zijn energie op efficiënte wijze kan overbrengen op het reactiemengsel. Het toerental van de planetaire kneedmenger wordt tijdens de reactie bij voorkeur gehandhaafd tussen 15 en 200 rpm.

Bij voorkeur worden in deze inrichtingen nog extra voorzieningen getroffen om de afschuifkrachten nog verder te verhogen. Hierbij valt te denken aan het plaatsen van schotten in de planetaire kneedmenger. Aldus wordt een betere menging bereikt, terwijl tevens de afschuifkrachten verhoogd worden.

De reactanten worden volgens de uitvinding samengevoegd in een planetaire kneedmenger, waar ze onder uitoefening van zeer hoge afschuifkrachten worden gemengd. Tijdens de vermenging van de reactanten vindt een reactie plaats waarbij het gewenste satijnwit wordt gevormd. De reactieduur bedraagt doorgaans tussen 10 en 45 minuten, bij voorkeur minder dan 30 minuten, nog liever tussen 15 en 25 minuten. Tijdens de reactie wordt de temperatuur bij voorkeur gehandhaafd tussen 15 en 45°C. De pH tijdens de reactie is afhankelijk van de hoeveelheden van de reactanten in het reactiemengsel.

De onderhavige werkwijze wordt batchgewijs uitgevoerd. Gevonden is dat dit leidt tot een buitengewoon goed product, terwijl tijdens de bereiding gewerkt kan worden met vaste stofgehalten van ongeveer 50 gew.%.

Na afloop van de reactie wordt bij voorkeur een disperseermiddel toegevoegd. Dit gebeurt met name wanneer

de werkwijze batch-gewijs wordt uitgevoerd, zodat het product op eenvoudige wijze uit de toegepaste inrichting kan worden verwijderd. Geschikte dispergeermiddelen worden in een zodanige hoeveelheid toegepast, dat een slurrie
 5 wordt verkregen met een viscositeit tussen 20 en 50 mPa.s (gemeten volgens Brookfield LV en en spindeltoerental van 60 rpm bij 25°C), in hoofdzaak zonder dat de eigenschappen van het bereide satijnwit hierdoor nadelig worden beïnvloed.

10 Voorbeelden van geschikte dispergeermiddelen zijn arabische gom, soya-proteïne, caseïne, hydroxyethyl-zetmeel, carboxymethylcellulose, polyacrylaten, citraten, sulfonaten en copolymeren van maleïne-anhydride en styreen of een langketenige alifatische koolwaterstof. Deze kunnen
 15 worden toegevoegd in een hoeveelheid van 1 tot 8 gew.%, betrokken op het reactiemengsel.

Zoals gezegd, bezit het satijnwit dat volgens de uitvinding wordt bereid superieure eigenschappen. Dit wordt voor een groot deel veroorzaakt door de gunstige deeltjes-
 20 grootte en deeltjesgrootteverdeling van het product. Bij voorkeur ten minste 95%, bij bijzondere voorkeur ten minste 97% van de gevormde satijnwitdeeltjes heeft een grootte kleiner dan 2 µm. Dit maakt het satijnwit buitengewoon geschikt om te worden toegepast als pigment in papier. In
 25 die toepassing verleent het satijnwit aan het papier een uitstekende glans en bedrukbaarheid.

De uitvinding zal thans nader worden toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden.

30

Voorbeeld 1

Een kalkslurry met een vaste stof gehalte van 37,9% wordt via een doseerpomp gelijktijdig met $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ gehalte 8,10% Al_2O_3 via een doseerpomp continue in een
 35 reactiemachine gepompt. De dosering kalkslurry met 788 kg/hr en de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dosering met 710 kg/hr. De gewenste

molaire verhouding van het gevormde satijnwit is dan 7,1 staat tot 1 en het vaste stofgehalte bedraagt 50% bij 30 °C. Het toerental van de reactiemachine (Supratone) is 900 rpm, het satijnwit wordt via de reactiemachine continue in
5 een propstroomreactor (met een schroef) getransporteerd. De schroef mengt en transporteert het product. Het toerental van de schroef is 31 rpm. De verblijftijd bij een capaciteit van 1 500 kg/hr. is ca. 20 min.

Vervolgens wordt het gevormde Supreme Satijnwit bij
10 een temperatuur van 50 °C, met ca 2-3% dispersiemiddel gedispergeerd. Via een tussen opslagvat wordt het Supreme met een parelmolen gedesagglomereerd en als eindproduct voorbereid. Na een rijpingsperiode van 4-6 weken en kleine correcties op viscositeit met het disperseermiddel kan het
15 product gebruikt worden. Een elektronenmicroscopie foto van het product is weergegeven in figuur 1. Analytische gegevens van het product zijn weergegeven in tabel 1.

Voorbeeld 2

20 In een planetaire kneedmenger (Netsch, PMH90) wordt per batch 15,38 liter water gepompt en hierin 9,52 kg kalkhydraat toegevoegd en gedurende 2 min gedispergeerd met 600 rpm.

Vervolgens wordt in 20 sec 22,47 kg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
25 toegevoegd bij 100 rpm van de roerder (Butterfly) Deze stoffen reageren (kneden) 20 min. in het dubbelwandig kneedmengvat, waarbij door koelen de temperatuur op ca 30 °C gehouden wordt.

De gewenste en vooraf bepaalde molaire verhouding
30 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ is 7,10. De vaste stof 50%. Het gevormde satijnwit wordt gedurende 5 min met 2-3 % disperseermiddel (Dispex N40, Ciba Specialty Chemicals) bij 600 rpm in de kneedmenger gedispergeerd en via een tussenopslag met een molen op eindkwaliteit gebracht. Tijdens de rijpingstijd
35 van dit DVP-S satijnwit kan met kleine hoeveelheden disperseermiddel de viscositeit ingesteld worden.

Een elektronenmicroscopie foto van het product is weergegeven in figuur 2. Duidelijk is te zien dat de homogeniteit van de structuur van het product aanmerkelijk beter is dan die van het product verkregen in voorbeeld 1
5 (figuur 1).

Analytische gegevens van het product zijn weergegeven in tabel 1. De vaste stofgehaltenes (bij resp. 30°C, 105°C en 850°C) werden gemeten volgens ISO 787/2. De Hercules viscositeit werd bepaald volgens Tappi T-648. De
10 zeefrest werd gemeten onder toepassing van Nat 7. De deeltjesgroote (D-50%) werd gemeten met behulp van een Sedigraph, terwijl de molverhouding complexometrisch werd bepaald. De vermelde witheden, tot slot, werden bepaald volgens, respectievelijk, Tappi T-452 en Elrepho 3000 (Y-
15 waarde en Cielab L).

Tabel 1: Analytische gegevens van de producten verkregen in voorbeelden 1 en 2

			Voorbeeld 1	Voorbeeld 2
Proces			Continu	Batch
Vaste stofgehalte	bij 30°C	in %	50	50
	bij 105°C	in %	34.6	33.8
Asrest	850°C	in %	27.4	27.1
Hercules	1000 rpm	mPa.s	100	18
viscositeit				
Brookfield	60 rpm	mPa.s	28	28
viscositeit				
Zeefrest	< 45 micron	in ppm	<100	<100
% < 2 µm		in %	95	98
% < 1 µm		in %	83	97
% < 0,3 µm		in %	40	42
% < 0,2 µm		in %	20	24
% < 0,1 µm		in %	10	13
D-50%		in µm	0.4	0.3
pH			13.1	13.2
pH 10%			12.8	12.9
Molverhouding	CaO/Al ₂ O ₃		7.1	7.1
Witheid	T-452	In %	92	91
	Y-waarde	In %	94.1	93.5
	Cielab L		97.7	97.2
	a*		0.14	0.31
	b*		1.2	1.43

Voorbeeld 3

De producten verkregen in voorbeelden 1 en 2 worden vervolgens op hun eigenschappen getest in een strijkmengsel voor offset papier. Om een goed beeld te krijgen van de verschillen in eigenschappen tussen het product volgens

voorbeeld 1 en voorbeeld 2 worden deze strijkmengsels getest met 7,5 en 15 delen satijnwit in de formulering.

Op deze wijze verkrijgt men vier verschillende mengsels die met elkaar vergeleken worden op hun
5 glansontwikkeling en bedrukbaarheid.

Hierbij is de volgende werkwijze gevolgd:

Eerst wordt de benodigde hoeveelheid (60 gew.%) calciumcarbonaat (Hydrocarb 90; Omya Plüss Stauffer) slurry voorgelegd. Vervolgens worden onder voortdurend roeren 32,5
10 gew.% resp. 25 gew.% kaoline slurry (Amazon 88, Kaolin International) toegevoegd. Hierna wordt er 0,5 gew.% droog natrium polyacrylaat (Dispex N40, Ciba Specialty Chemicals) toegevoegd. Deze 0,5 gew.% is berekend op totaal droog pigment. Als laatste pigment wordt tenslotte 7,5 gew.% of
15 15 gew.% van de satijnwit toegevoegd. Dit mengsel laat men gedurende 10 minuten goed door roeren.

Hierna wordt onder roeren 12 gew% latexbinder (Synthomer 72H10, Synthomer) toegevoegd. Vervolgens wordt er resp. 0,5 gew.% polyvinylalcohol (Mowiol 4/98,
20 Clariant), 0,5 gew.% carboxymethyl cellulose (Finnfix 5, Metsa Specialty Chemicals), 0,75 gew.% Calciumstearaat (RG50, EKA Nobel), 1,0 gew.% optische witmaker (Tinopal ABP, Ciba Specialty Chemicals) en tenslotte 0,5 gew.% vernettingsmiddel (Bacote 20, MEL). Het op deze manier
25 verkregen mengsel wordt nog 10 minuten doorgeroerd.

De verschillende samenstellingen zijn weergegeven in tabel 2

Tabel 2: Samenstellingen bereid in voorbeeld 3

Ingrediënten	1	2	3	4
Hydrocarb 90, Omya	60	60	60	60
Amazon 88, Kaolin International	32.5	25	32.5	25
Extra Dispex, Ciba Specialty Chemicals	0,5	0,5	0,5	0,5
Product volgens voorbeeld 1	7.5	15	0	0
Product volgens voorbeeld 2	0	0	7.5	15
Synthomer 72H10, Synthomer	12	12	12	12
Mowiol 4-98, Clariant	0.5	0.5	0.5	0.5
Ca Stearaat	0.75	0.75	0.75	0.75
OBA, Tinopal ABP	1	1	1	1
Bacote 20, MEL	0.5	0.5	0.5	0.5
Brookfield viscositeit RVT 100 rpm	840	840	910	790
Vaste stofgehalte bij 30°C	62	62	62	62
pH	10.4	12.7	11.4	12.8

De verkregen strijkmengsel worden daarna opgebracht met een zgn. "puddle blade" strijkaggregaat met een
5 snelheid van 50 meter per minuut. De instelwaarden voor het strijkgewicht bedragen 9,5 en 11,5 gram per vierkante meter. Het strijkmengsel wordt aangebracht op een 70 grams houtvrij ongestreken papier. Het papier wordt gekalanderd (4 nips, zacht) bij een temperatuur van 55°C en een druk
10 van 125 kN/m. Tevens wordt het papier gedroogd in een gasoven bij 125°C en een stoomoven bij 60°C.

De op deze manier verkregen gestreken papieren worden vervolgens gesatineerd en met elkaar vergeleken op eigenschappen vermeld in tabel 3.

Tabel 3: Eigenschappen van papier bereid in
voorbeeld 3

	Mix no.	1a	1b	2a	2b	3a	3b	4a	4b	Papier
Strijkgewicht bij 6% vocht		11.5	9.6	11.5	9.6	11.5	9.6	11.7	9.7	
Papierglans										
75° Sheen		60	59	63	58	65	60	67	61	
s.d.		2.0	1.4	1.6	1.5	1.9	1.0	2.0	1.5	
Gladheid PPS										
Microns		1.16	1.16	1.13	1.22	1.08	1.20	1.06	1.20	
s.d.		0.04	0.05	0.02	0.03	0.04	0.04	0.06	0.03	
R 457 Witheid										
100% UV		95.47	96.03	95.92	96.57	94.96	95.92	95.28	96.34	95.05
Geelheid		-10.77	-	-	-	-9.87	-	-	-	-13.00
			11.74	10.80	12.09		11.74	10.28	11.93	
R 457 Opaciteit										
%		90.78	90.72	91.20	90.61	90.85	90.64	90.98	90.79	89.01
Prüfbau droge pluk										
Ink 3803, 1.0 m/s 1000N		83	68	77	61	68	68	67	65	
cm/sec										
Prüfbau natte pluk										
1000 N, 3 sec dwell										
Ink 3802, 1 cm/sec	%ID	99	99	98	98	100	98	95	83	
Ink 3801, 1.5 cm/sec	% ID	95	80	96	91	88	82	83	66	
Inktset snelheid										
10 secs		104	95	110	107	112	98	109	97	
20 secs		65	52	71	64	74	56	67	53	
30 secs		32	2229	38	38	47	31	38	32	
40 secs		23	20	27	24	34	22	30	22	
Totaal		224	196	246	233	267	207	244	204	
Drukglans 75° Sheen										
3 micron		87	86	88	85	88	84	89	84	
4 micron		88	86	89	87	90	87	89	87	

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het bereiden van satijnwit, waarbij aluminiumsulfaat en calciumhydroxide batchgewijs samen worden gevøegd in een planetaire kneedmenger en reageren tot satijnwit.
- 5 2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij het aluminiumsulfaat wordt toegevoegd in de vorm van een waterige oplossing met een concentratie van 20 tot 28%.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, waarbij het calciumhydroxide wordt toegevoegd in de vorm van een
10 slurrie met een gehalte aan calciumhydroxide van 30 tot 40%.
4. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij het vaste stofgehalte tijdens de reactie ten minste 35%, betrokken op het reactiemengsel bedraagt.
- 15 5. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij een dispergeermiddel aan het satijnwit wordt toegevoegd.
6. Toepassing van zeer hoge afschuifkrachten voor het bereiden van satijnwit, dat voor ten minste 95% uit
20 deeltjes kleiner dan 2 gm bestaat, bij een vaste stofgehalte van ten minste 35%.